

**CONDUCTIVE COATING COMPOSITION AND PRODUCTION OF
CONDUCTIVE COATING FILM**

Patent Number: JP5239409
Publication date: 1993-09-17
Inventor(s): SASAKI HAN; others: 02
Applicant(s): HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5239409
Application Number: JP19920127354 19920520
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D183/04; C08F299/08; C08K3/22; C09D5/00; C09D5/24
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a composition capable of giving a coating film excellent in conductivity, transparency and pencil hardness.

CONSTITUTION: This composition comprises a siloxane polymer obtained by the hydrolytic condensation of a tetraalkoxysilane, a mixture obtained by dispersing an antimony-doped tin oxide powder of a particle diameter of 0.2µm or below in a silane coupling agent, a photosensitizer and a solvent. The process in the title comprises using this composition.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-239409

(43)公開日 平成 5年(1993) 9月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	PMT	8319-4 J		
C 0 8 F 299/08	MRY	7442-4 J		
C 0 8 K 3/22				
C 0 9 D 5/00				
5/24	P Q W	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-127354	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 5 月 20 日	(72)発明者	佐々木 範 茨城県日立市東町四丁目13番 1 号 日立化 成工業株式会社山崎工場内
(31)優先権主張番号	特願平3-136344	(72)発明者	大森 英二 茨城県日立市東町四丁目13番 1 号 日立化 成工業株式会社山崎工場内
(32)優先日	平 3 (1991) 6 月 7 日	(72)発明者	松沢 純 茨城県つくば市和台48番地 日立化成工業 株式会社筑波開発研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 導電塗料組成物及び導電塗膜の製造法

(57)【要約】

【構成】 (A) テトラアルコキシシランを加水分解縮合して得られるシロキサン系ポリマー、(B) アンチモンがドーブされた粒径が0. 2 μm以下の酸化スズ粉末をシランカップリング剤で分散して得られる混合物、

(C) 光増感剤および(D) 溶剤を含有してなる導電塗料組成物およびこれを用いた導電塗膜の製造法。

【効果】 導電性、透明性、鉛筆硬度に優れた塗膜が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) テトラアルコキシシランを加水分解縮合して得られるシロキサン系ポリマー、(B) アンチモンがドーブされた粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の酸化スズ粉末をシランカップリング剤で分散して得られる混合物、(C) 光増感剤および(D) 溶剤を含有してなる導電塗料組成物。

【請求項2】 請求項1記載の導電塗料組成物を基材面に塗装し、紫外線を照射し硬化する導電塗膜の製造法。

【請求項3】 請求項1記載の導電塗料組成物を基材面上に塗装し、 $20\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 200\text{mW}/\text{cm}^2$ の露光強度の紫外線を照射後、 $60^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ で加熱硬化する導電塗膜の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導電性塗料組成物に関し、さらに詳しくはガラス、セラミックスなどの基材面上に透明性に優れた導電膜を形成するのに好適な導電塗料組成物およびこれを用いた導電塗膜の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、帯電防止を目的として、テレビのブラウン管や各種のOA機器のディスプレイのガラス面上に導電性の塗膜が形成されている。この方法には、水酸基含有ポリマー、高級アルコール、界面活性剤などの有機物を塗布する方法があるが、この方法では耐溶剤性および耐擦傷性が劣るため、帯電防止効果の寿命が短く実用的でない。またその他の方法として、無機系材料を用いた帯電防止膜の形成が試みられている。例えば特開昭62-187188号公報には、加水分解可能なスズ化合物やアンチモンドーブスズ化合物を加水分解して微粒子を得た後、水を除去し、エタノール中に分散し焼成する方法が開示されている。しかし、この方法ではバインダーを含まないため耐擦傷性に劣るという欠点がある。特開昭62-252481号公報には、導電性粉末、バインダー、溶剤から成る組成物が開示されているが、バインダーが有機系のため耐擦傷性に限界がある。特開平1-299887号公報には、酸化スズ微粒子、シリカゾル、有機溶剤からなる帯電防止処理液が開示されているが、本液は加熱硬化タイプのため、ブラウン管表面の薄い帯電防止膜を完全硬化するにはブラウン管全体を加熱しなければならず、エネルギー効率上望ましくなく、かつ、加熱、冷却に多大な時間を要する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の問題点を解決し、導電性、透明性、耐溶剤性および耐擦傷性に優れた導電塗料組成物及び導電塗膜の製造法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) テトラ

アルコキシシランを加水分解縮合して得られるシロキサン系ポリマー、(B) アンチモンがドーブされた粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の酸化スズ粉末をシランカップリング剤で分散して得られる混合物、(C) 光増感剤および

(D) 溶剤を含有してなる導電塗料組成物並びに本組成物を基材面に塗装し、紫外線を照射し硬化する導電塗膜の製造法に関する。本発明の(A)成分であるシロキサン系ポリマーは、テトラアルコキシシランを溶剤に溶解し、これに水を滴下し、加水分解縮合させて得られる。溶剤としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類など一般的なシロキサン系ポリマーの合成溶剤が使用できる。加水分解に必要な水量はテトラアルコキシシラン1モルに対し、 $1.0 \sim 10.0$ モルが好ましい。 1.0 モル未満では均一な塗膜となりにくく、 10.0 モルを超えると耐擦傷性が劣る傾向がある。また、必要に応じ触媒として塩酸、硝酸などの無機酸、マレイン酸、酢酸などの有機酸が使用できる。合成温度は $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の合成溶剤の沸点を越えない範囲で、合成時間は塗膜形成性、膜強度の点から10分から15時間程度の範囲が好ましい。

【0005】(B)成分のアンチモンがドーブされた酸化スズ(以下アンチモンドーブ酸化スズ粉末と記す)粉末は、例えば塩酸の水溶液、アルコール溶液又はこれらの混合溶液に塩化スズと塩化アンチモンとを溶解させて得られる溶液を、加熱水中に加えて沈殿物を析出させ、これを濾別洗浄したあと、焼成、粉碎することによって製造できる。この粉末の粒径は $0.2\mu\text{m}$ 以下の物が使用可能であるが、 $0.05\mu\text{m}$ 以下のものがより好ましい。粒径が $0.2\mu\text{m}$ を超えると、薄膜形成が出来ずかつ透明性が低下し、沈降が生じ易い。アンチモンドーブ酸化スズ粉末の好適な例としては、三菱マテリアル(株)製のT-1などがある。(B)成分の製造に用いられるシランカップリング剤としては式(1)で示されるシランカップリング剤が好ましく

【化1】



(Rは炭素数1~8の有機基、R'は炭素1~5のアルキル基、nは1または2である)、その例としてはアーマタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン等があげられる。

【0006】アンチモンドーブ酸化スズ粉末をシランカップリング剤で分散し、混合物を得る方法としては、酸化スズ粉末がヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどでよく攪拌されている中へシランカップリング剤を噴霧あるいは点滴により添加する乾式法、酸化スズ粉末を溶剤の存在下にシランカップリング剤と共に高速攪拌す

る湿式法、高温状態の酸化スズ粉末にシランカップリング剤をスプレーにより噴霧添加するスプレー法等があるが、粒子全体を均一に処理することができる湿式法が好ましい。湿式法による分散装置としては、ボールミル、サンドミル、3本ロールなどが用いられる。アンチモンドープ酸化スズ粉末のシランカップリング剤による分散はせん断力の強いロール分散が好ましいが、サンドグライNDERなどのビーズミルによる分散も可能である。アンチモンドープ酸化スズ粉末とシランカップリング剤の分散液をシロキサン系ポリマーおよび溶剤に分散させる場合はビーズミル、超音波分散など通常の分散法が適用できる。

【0007】(C)成分の光増感剤としては、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、これらの誘導体など常用の光増感剤が使用できる。

【0008】(D)成分の溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジアセトンアルコールなどのアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタンなどの塩素系溶剤が使用可能であるが成膜性の点からメチルエチルケトンを主成分とすることが好ましい。

【0009】本発明の導電塗料組成物の固型分は0.1~10重量%の範囲であることが好ましい。0.1重量%未満では、低抵抗化が不十分で、10重量%を超えると耐擦傷性が低下する傾向がある。前記(D)成分の溶剤は組成物の固型分が0.1~10重量%になるように配合されることが好ましい。(C)成分の光増感剤は(B)成分のシランカップリング剤100重量部に対し0.1~10重量部の範囲で使用することが好ましい。0.1重量部未満では光硬化性が低下し、10重量部を超えると耐擦傷性が低下する傾向がある。(B)成分のアンチモンドープ酸化スズ粉末をシランカップリング剤で分散する時の配合比は、シランカップリング剤100重量部に対し、アンチモンドープ酸化スズは50~200重量部の範囲が好ましい。この範囲以外では、ロール分散が困難である。次に、(A)成分のシロキサン系ポリマーと(B)成分のアンチモンドープ酸化スズ粉末及びシランカップリング剤の配合比について述べる。シロキサン系ポリマー100重量部に対し、アンチモンドープ酸化スズ粉末は10~400重量部の範囲で使用することが好ましい。10重量部未満では低抵抗化が不十分であり、400重量部を超えると耐擦傷性が低下する傾向がある。また、シランカップリング剤の配合比は、シロキサン系ポリマーとアンチモンドープ酸化スズ粉末の合計100重量部に対し、0.1~200重量部の範囲が好ましい。0.1重量部未満では、硬化性が低下し、200重量部を超えると耐擦傷性が低下する傾向が

ある。

【0010】本発明の導電塗料組成物は、スピンコート、スプレーコート、ロールコート、ディップコートなどの一般的な塗装方法でガラス、セラミックなどの基材面上に塗装し、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハイドランプなど一般的な紫外線照射装置で紫外線を照射し硬化して導電塗膜とされる。

【0011】導電塗料組成物を基材面上に塗装後に紫外線照射装置によって20mW/cm²~200mW/cm²の露光強度の紫外線を照射後60℃~250℃で加熱硬化して透明導電塗膜とすることが好ましい。紫外線の露光強度が20mW/cm²未満では低抵抗化が不十分であり200mW/cm²を超えると温度がかかりすぎるため基材の損傷とエネルギー効率の点で好ましくない。60℃未満で加熱すると耐擦傷性が低下し250℃を超えると基材の損傷とエネルギー効率の点で好ましくない。紫外線照射時間は、通常5秒以上とされ、紫外線硬化による低抵抗化の面からいえば20秒以上照射するのが好ましい。加熱硬化時間は特に制限はないがエネルギーロスの点から30分以上加熱する必要はない。紫外線照射と加熱は同時に行ってもよいが紫外線照射後に加熱を行うほうがエネルギー効率の点でより経済的である。膜厚は、耐クラック性の点から、40μm以下とするのが好ましい。

【0012】

【実施例】次に実施例により本発明を説明する。実施例、比較例の中で部、%とあるのは重量基準である。<シロキサン系ポリマー溶液Aの合成>500mlのガラス製の4つ口フラスコを用い、30ml/minの流量で乾燥窒素を通してテトラエトキシシラン140g、エチルアルコール240gを仕込み室温で攪拌しながら、マレイン酸1.5gを50gの水に溶解したマレイン酸水溶液を1時間かけて滴下し、その後70℃で4時間反応しシロキサン系ポリマー溶液Aを得た。この不揮発分を測定した結果、15%であった。

実施例1

T-1(三菱マテリアル(株)製アンチモンドープ酸化スズ粉末の商品名、アンチモンドープ量10%、一次粒子の粒径約0.05μm)50部、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン25部を3本ロールに3回通し分散混合物を得た。この混合物1部、シロキサン系ポリマー溶液A20部、ベンジルジメチルケタール0.0003部、メチルエチルケトン79部をビーズミル(ジルコニアビーズ0.5mmφ)で混合攪拌して組成物Aを得た。これをガラス基板上に300rpmで30秒間スピンコートし、その後超高圧水銀灯で30mW/cm²の露光強度で15分間照射し硬化させ硬化膜を得た。

【0013】実施例2

γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランをビ

ニルトリエトキシシランに変えた以外は実施例1と全く同じ方法で硬化膜を得た。

比較例1

実施例1の組成物Aからベンジルジメチルケタールを除いた組成物を実施例1と同様にスピンコートし、その後160℃で30分間硬化させ硬化膜を得た。

【0014】比較例2

シロキサン系ポリマー溶液A20部、T-1を0.7 *

*部、メチルエチルケトン79部をビーズミル（ジルコニアビーズ、0.5mmφ）で混合攪拌して組成物Bを得た。これより実施例1と同様な硬化方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜を用い、表面抵抗、550nmでの透過率、鉛筆硬度および耐エチルアルコール性を評価した。表1に結果を示す。

【0015】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
表面抵抗 ^{*1} (Ω)	8×10^7	1×10^9	3×10^{11}	3×10^{11}
透過率 ^{*2} (550nm, %)	90	90	89	78
鉛筆硬度 ^{*3}	5H	5H	2B	B
耐エチルアルコール性 ^{*4}	外観変化なし	外観変化なし	外観変化なし	外観変化なし
膜外観 ^{*5}	透明平滑	透明平滑	透明平滑	くもり

*1 横河ヒューレットパッカード社製ハイレジスタンスメータで測定した。

*2 UV分光光度計で550nmの吸光度を測定した。

*3 JIS C3003に準じて行った。

*4 エチルアルコール中に室温で24時間浸漬し、外観の変化を目視で確認した。

*5 導電塗膜の外観を肉眼で観察した。

【0016】実施例3

T-1、50部、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン25部およびメチルエチルケトン25部の混合物をビーズミル（ジルコニアビーズ0.5mmφ）により分散し分散混合物を得た。この混合物1部、シロキサン系ポリマー溶液A20部、ベンジルジメチルケタール0.0003部、メチルエチルケトン79部を超音波分散により分散して組成物Bを得た。これをガラス基板上に300rpmで30秒間スピンコートし、超高圧水銀灯で30mw/cm²の露光照度で3分間照射後、100℃で10分間加熱し硬化させ硬化膜を得た。

【0017】実施例4

γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランをビニルトリエトキシシランに変えた以外は実施例3と全く同じ方法で硬化膜を得た。

【0018】比較例3

実施例3の組成物Bからベンジルジメチルケタールを除いた組成物を実施例3と同様にスピンコートし、その後160℃で30分間硬化させ硬化膜を得た。

【0019】比較例4

シロキサン系ポリマー溶液A20部、T-1、0.7部、メチルエチルケトン79部を超音波分散により分散して組成物を得た。これより実施例3と同様な硬化方法で硬化膜を得た。

【0020】比較例5

加熱温度を50℃に変えた以外は実施例3と全く同じ方法で硬化膜を得た。得られた導電塗膜について、表面抵抗、550nmでの透過率、鉛筆硬度、耐エチルアルコール性および膜外観を評価した。表2に結果を示す。

【0021】

【表2】

	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4	比較例 5
表面抵抗* ¹ (Ω)	3×10^8	8×10^8	2×10^{11}	2×10^{11}	8×10^8
透 明 性* ² (550nm, %)	90	90	89	75	90
鉛筆硬度* ³	5H	5H	2B	B	2B
耐エチルアルコール* ⁴ コール性	外観変化 なし	外観変化 なし	外観変化 なし	外観変化 なし	外観変化 なし
膜 外 観* ⁵	透明平滑	透明平滑	透明平滑	くもり	透明平滑

*1 東京電子株式会社製高抵抗計スタックTR-3で測定した。

*2 UV分光光度計で550nmの吸光度を測定した。

*3 JIS C3003に準じて行った。

*4 エチルアルコール中に室温で24時間浸漬し、外観の変化を目視で確認した。

*5 導電塗膜の外観を肉眼で観察した。

【0022】表1および表2から本発明の導電塗料組成物および製造法により得られる導電塗膜は、表面抵抗が低く高透明でかつ鉛筆硬度が硬いため耐擦傷性に優れま

た耐溶剤性に優れていることが示される。

【0023】

【発明の効果】本発明の導電塗料組成物は、金属粒子をシランカップリング剤であらかじめ分散後に、シロキサン系ポリマー、溶剤および光増感剤を混合して得られ、これを紫外線硬化して、導電性、透明性、鉛筆硬度に優れた塗膜とすることができる。また、本発明の導電塗料組成物を、 $20\text{mw}/\text{cm}^2$ 以上の露光強度の紫外線を照射したあと60℃以上の加熱により硬化する場合には、この塗膜を、エネルギー効率がよく短時間で得ることができる。